

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

B01J 29/08

C01B 39/24

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00119200.0

[43] 公开日 2002 年 2 月 6 日

[11] 公开号 CN 1334142A

[22] 申请日 2000.7.19 [21] 申请号 00119200.0
[71] 申请人 中国石油天然气股份有限公司兰州炼化分公司
地址 730060 甘肃省兰州市西固区玉门街 10 号
[72] 发明人 刘宏海 张永明 郑淑琴
段长艳 刘蕴恒 马建刚

[74] 专利代理机构 兰州炼油化工总厂专利事务所
代理人 刘东晖

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 一种用高岭土合成分子筛的方法

[57] 摘要

本发明是一种以高岭土为原料合成 NaY 型分子筛的方法。其特点为以高岭土为原料,将一部分高岭土原粉经高温焙烧得到高温焙烧土,另一部分高岭土在较低温度下焙烧得到偏高岭土,将两种焙烧高岭土按一定比例混合后或在其中的一种焙烧高岭土存在时,于水热条件下进行晶化反应,得到一种 NaY 分子筛含量为 40 - 90%、硅铝比为 3.5 - 5.5 的晶化产物。对晶化产物用不同的后处理方法,可制得不同类型的改性 Y 型分子筛。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种高岭土合成 NaY 分子筛的制备方法，包括原位晶化合成分子筛和改性过程，将原位晶化合成的 NaY 分子筛，用氯化稀土、硫酸铵、磷酸铵进行离子改性和水热超稳，采用不同的后处理条件，可制得 REY、REHY、USY、REUSY、P-REUSY 不同类型的改性 Y 型分子筛，其特征在于：原位晶化合成 NaY 分子筛的制备步骤为：以原高岭土为原料，将一部分原高岭土原粉在 940-1000°C 焙烧 1-3h 得到高温焙烧土，另一部分原高岭土在 700-900°C 焙烧 1-3h 成偏高岭土（简称偏土），将两种焙烧高岭土按 10: 0—0: 10 的比例混合后，加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液、化学水，于 90~95°C 晶化 16-36h，过滤除去母液，滤饼用去离子水洗至 PH 为 10.5 以下，干燥后得到一种包含 40—90%NaY 的分子筛。

2. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于所述的原高岭土包括软质高岭土、硬质高岭岩、煤矸石，其中位径为 2.5-3.5 μm ，晶体高岭石含量要高于 80%、氧化铁低于 1.7%、氧化钠与氧化钾之和低于 0.5%。

3. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于所述的导向剂其组成为：(14-16)SiO₂:(0.7-1.3)Al₂O₃:(14-16)Na₂O:(300-330)H₂O(摩尔比)。

4. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于所述的氢氧化钠浓度为 14-18%。

5. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于该方法制得的 NaY 分子筛具有 NaY 分子筛的 X 光粉末衍射 (XRD) 的特征谱图，其 NaY 沸石含量为 40-90%、沸石硅铝比 3.5-5.5。

说明书

一种用高岭土合成分子筛的方法

本发明属于分子筛合成领域，更具体的说是一种以高岭土为原料，合成 NaY 分子筛的方法。

通常制备 NaY 分子筛的方法是采用碱性硅铝凝胶体系合成。一般采用的原料为水玻璃、硫酸铝、偏铝酸钠、导向剂作为原料，这样合成分子筛具有分子筛含量高、硅铝比高的特点，采用不同的改性方法，可使具有多种反应特点。在催化裂化领域，NaY 分子筛仍然是最主要的活性组分来源。到了 70 年代，又开发出了一种新的 NaY 分子筛的合成方法，即高岭土原位晶化法。USP3506594, 3503900, 3647718 以高岭土为原料同时制备活性组份和基质的原位结晶沸石的技术，用原位晶化法得到的 FCC 催化剂称为高岭土型催化剂，亦称全白土催化剂。其主要制备工艺为：将高岭土浆液首先喷雾成型为可适用于流化催化裂化（FCC）装置所需的微球，经焙烧后在碱性体系下使微球中的一部分转化为 NaY 分子筛，然后将其经改性处理后，制备成 FCC 催化剂。与以凝胶法合成的 Y 型分子筛为活性组分，采用半合成工艺制备的 FCC 催化剂相比，全白土催化剂具有抗重金属污染能力强，活性指数高，水热稳定性、结构稳定性好等优点，缺点是活性组分和基质的可调变性不如半合成法灵活。

早期用高岭土合成 NaY 分子筛时，一般使用偏高岭土（以下简称偏土）微球。UK1271450 描述了将高岭土在 704℃ 以下焙烧成偏高岭土，再与硅酸钠等反应合成 Y 沸石；US3377006 描述的是用特细偏土粉来合成 Y 沸石。

USP3367886, 3367887, 3506594, 3647718, 3657154, 3663165,

3932268T 提出全部使用 900℃ 以上高温焙烧土（以下简称高土）制备的原位晶化产物中 Y 沸石的硅铝比较高，但结晶度低于 30%，一般在 20-30% 之间。

在 US4493902 描述了在同一微球中同时含有偏土和高土及晶种合成高沸石含量晶化产物的技术，晶化产物结晶度高于 40%，但 USP4493902 技术中对喷雾成型所用的原料要求很高：使用超细化高土 Satone N2 和超细化原土 ASP~600，这种超细土价格昂贵，而且市场上不易购买。

在以上方法中，分子筛的合成是在高岭土喷雾成型为微球以后进行的，制备催化剂时，组分的调变灵活性差。

本发明的目的是以高岭土为原料，不经过喷雾成型，将高岭土焙烧以后，在碱性条件下合成结晶度为 40-90% 的 NaY 分子筛，经改性处理以后，可作为催化剂的活性组分和部分载体使用。

实现本发明的技术方案：以高岭土为原料，将一部分高岭土原粉在 940-1000℃ 焙烧 1-3h 得到高温焙烧土（简称高土），另一部分高岭土在 700-900℃ 焙烧 1-3h 成偏高岭土（简称偏土），将两种焙烧高岭土按 10: 0—0: 10 的比例混合后，加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液、化学水等，于 90~95℃ 晶化 16-36h，过滤除去母液，滤饼用去离子水洗至 PH 为 10.5 以下，干燥后得到一种包含 40—90%NaY 的分子筛。用该方法合成的分子筛，具有 NaY 沸石 X 光粉末衍射（XRD）的特征谱图。将该 NaY 分子筛用氯化稀土、硫酸铵、磷酸铵等进行离子改性和水热超稳，可制得 REY、REHY、USY、REUSY、P-REUSY 等不同类型的改性 Y 型分子筛，与同类型凝胶法合成的分子筛相比，具有相近的理化性质。

本发明有两幅附图，图 1 为高岭土合成 NaY 分子筛的流程图，

图 2 为不同方法合成 NaY 分子筛的 XRD 谱图，下面结合附图对本发明进行详细描述，NaY 分子筛的制备过程依次为：

1. 以中位径 $3\mu\text{m}$ 左右的原高岭土为原料，将其在 $940-1000^{\circ}\text{C}$ 焙烧使高岭土微球经过放热相变转化成以尖晶石为主、并伴有少量莫来石的高土。

2. 将中位径 $3\mu\text{m}$ 左右的原高岭土在 $700-900^{\circ}\text{C}$ 焙烧 1-3h 成偏土。

3. 将两种焙烧高岭土按 10: 0—0: 10 的比例混合后，加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液、化学水等，于 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 晶化 16-36h，过滤除去母液，滤饼用去离子水洗至 PH 为 10.5 以下，干燥后得到一种包含 40—90%NaY 的分子筛。用该方法合成的分子筛，具有 NaY 沸石 X 光粉末衍射 (XRD) 的特征谱图。

4. 将上述 NaY 晶化产物采用不同试剂进行离子改性和水热处理，可制得 REY、REHY、USY、REUSY、P-REUSY 等不同类型的改性 Y 型分子筛。

步骤 1、步骤 2 所述的原高岭土包括软质高岭土、硬质高岭岩、煤矸石，其中位径为 $2.5-3.5\mu\text{m}$ ，晶体高岭石含量要高于 80%、氧化铁低于 1.7%、氧化钠与氧化钾之和低于 0.5%。

步骤 1 所述的高土中含 6-20%的莫来石，最好为 8-16%。

步骤 2 所述的偏土中不含莫来石。

步骤 3 所述的硅酸钠、去离子水、氢氧化钠、导向剂、高土、偏土的比例为：高土：偏土= (0-10) : (0-10)；液相 $\text{SiO}_2/(\text{高土} + \text{偏土})=0.4-2.0$ 。所述的导向剂其组成为：(14-16) SiO_2 :(0.7-1.3) Al_2O_3 :(14-16) Na_2O :(300-330) H_2O (摩尔比)，氢氧化钠浓度为 14-18%。

步骤 4 所述的试剂包括氯化稀土、硫酸铵、磷酸铵。

下面用实例进一步说明本发明的特点。

实例中涉及到的主要分析方法见表 1。

表 1 本发明涉及的主要分析和评定方法

项 目	方 法	标准 代号
NaY 结晶度	X 光粉末衍射法	Q/SH018·0854
NaY 硅铝比	X 光粉末衍射法	Q/SH018·0855
Na ₂ O	火焰光度计法	Q/SH018.0144
RE ₂ O ₃	比色法	Q/LZJ.0023
Y 沸石 533	X-射线衍射法	Q/LZJ.0034
孔体积	四氯化炭吸附法	Q/SH018.838
比表面	热解吸色谱法	Q/LZJ.0013

实例 1—实例 6 描述用焙烧高岭土合成 NaY 分子筛的方法。

实例 1

以中位径为 3.1 μm 的原高岭土为原料, 取 1.75Kg 在马福炉中 940℃焙烧 3 小时得高土,另取 0.75Kg 的原高岭土在马福炉中 870℃焙烧 1 小时得偏土。高土中含 8%左右的莫来石, 偏土中不含莫来石。依次将硅酸钠(含 19.84%的 SiO_2 , 6.98%的 Na_2O) 4800ml、碱液(含 14%的 NaOH) 2670ml、导向剂(含 11.65%的 SiO_2 , 1.32%的 Al_2O_3 , 12.89%的 Na_2O) 1000ml、去离子水 318ml 及焙烧所得的高土和偏土投入不锈钢反应器中, 升温到 90℃并恒温晶化 24 小时。晶化结束后, 过滤除去母液, 洗涤、干燥滤饼, 得到晶化产物。经 X-射线衍射测定, 晶化产物中含 42%的 NaY 沸石, 沸石硅铝比(摩尔比)为 4.24。

实例 2

所有反应原料同例 1，其中高土的焙烧条件为 990°C、1 小时，将硅酸钠 5200ml、碱液 2480ml、导向剂 520ml、高土 1.3Kg、偏土 1.3Kg 投入不锈钢反应器中，升温至 90°C 并恒温晶化 20 小时。X-射线衍射测定晶化产物含 67% 的 NaY 沸石，沸石硅铝比为 3.52。

实例 3

所有反应原料同实例 1，其中偏土的焙烧条件为 730°C、3 小时，依次将硅酸钠 6280ml、碱液 3850、导向剂 1200ml、高土 560g、偏土 2400g 投入反应器，在 90°C 晶化 32 小时后，经测定晶化产物含 84% 的 NaY 沸石，沸石硅铝比为 4.82；与凝胶法合成的 NaY 分子筛的比较结果见表 2，其 XRD 物相图见附图 2。

表 2 不同工艺合成 NaY 分子筛的性质

项目	凝胶法	原位晶化法
NaY 结晶度 %	91	84
NaY 硅铝比 摩尔比	5.05	4.82
比表面 m ² /g	1118	1025
孔体积 ml/g	0.25	0.24

表 2 说明，用实例 3 所述方法制得的晶化产物，具有与凝胶法合成的 NaY 分子筛相似的物理性质，从图 2 可见，它们具有相同的 XRD 特征谱图。

实例 4

所有反应原料同例 1，依次将硅酸钠 3792ml、碱液 192ml、导向剂 230ml、去离子水 120ml、偏土 240g 投入玻璃反应器(不投高土)，90°C 晶化 24 小时后经测定晶化产物中含 74% 的 NaY 沸石，其硅铝比为 4.28。

实例 5

在玻璃晶化釜中依次投入例 1 中所述的硅酸钠 7700ml、碱液

400ml、导向剂 210ml、水 25ml、高土 560g（不投偏土）92℃水热晶化 28 小时。经测定晶化产物含 42%的 NaY 沸石，其硅铝比为 5.32。

实例 6

取 1.75Kg 例 1 中的原高岭土在 1000℃焙烧 1 小时得到高土，另取 500g 在 800℃焙烧成偏土，于玻璃晶化釜中依次投入例 1 所述的硅酸钠 6500ml、碱液 2440ml、导向剂 1180ml、水 99ml、及上述的高土和偏土，于 90℃水热晶化 24 小时，晶化产物中含 NaY 沸石 54%，其硅铝比为 5.12。

实例 7—实例 11 描述用高岭土合成 NaY 分子筛的改性方法，同时以实例 3 所采用的凝胶法合成的 NaY 分子筛做对比。

实例 7

将实例 3 制备的 100g NaY 分子筛（干基）加入 1000ml 化学水，与混合氯化稀土进行离子交换，交换条件：PH 为 3.5-4.0、温度 90-94℃、时间 0.5-1h，NaY: RE_2O_3 = 1: 0.18（质量比），交换后的分子筛经过滤、水洗、再过滤，于 120℃ 下干燥制得一交料，将一交料在 550-600℃ 下焙烧 1-2h 得到一焙料，将一焙料在 PH 为 3.0-3.5、温度 90-94℃、时间 0.5-1h，分子筛：硫酸铵：化学水=1: 0.5: 10（质量比）的条件下进行离子交换，交换后的分子筛经过滤、水洗、再过滤，于 120℃ 下干燥得 REY 分子筛（Y1）；

实例 8

制备原料同实例 7，一交时的投料比为 NaY: RE_2O_3 : NH_4Cl : H_2O =1.0: 0.09: 0.12: 15（质量比），其它改性条件同实例 7，制得 REHY 分子筛（Y2）。

实例 9

制备原料同实例 7，一交时的投料比为 NaY: $(NH_4)_2SO_4$:

$H_2O=1.0: 0.5: 15$ (质量比), 一焙料采用固含量为 50-60% 的分子筛湿滤饼。其它条件同实例 7, 制得 USY 分子筛 (Y3)。

实例 10

制备原料同实例 7, 一交时的投料比为 $NaY: RE_2O_3: NH_4Cl: H_2O=1.0: 0.05: 0.12: 15$ (质量比), 其它条件同实例 9, 制得 REUSY 分子筛 (Y4)。

实例 11

制备原料同实例 7, 一交时的投料比为 $NaY: RE_2O_3: NH_4Cl: H_2O=1.0: 0.05: 0.12: 15$ (质量比); 二交时的投料比为分子筛: 硫酸铵: 磷酸铵: 化学水=1.0: 0.30: 0.20: 15 (质量比), 其它条件同实例 9, 制得含磷 REUSY 分子筛 (Y5)。

实例 7—实例 11 及其对比样的实验结果列于表 3。

表 3 改性分子筛的理化性质

编号		$Na_2O\%$	$RE_2O_3\%$	$a_0 \times 10^{-10}m$	$C/C_0\%$	备注
1	Y1	2.31	15.25	24.71	70	REY
	对比样	2.18	14.72	24.72	72	
2	Y2	2.57	8.55	24.68	68	REHY
	对比样	2.62	8.34	24.65	74	
3	Y3	2.14	0	24.52	64	USY
	对比样	1.95	0	24.50	66	
4	Y4	1.78	4.18	24.55	69	REUSY
	对比样	1.94	4.21	24.54	70	
5	Y5	1.21	4.34	24.50	66	P-REUSY
	对比样	1.18	4.28	24.51	65	

从表 3 结果可见，将原位晶化制备的分子筛经改性处理后，与同类型凝胶法合成的分子筛相比，具有相近的理化性质。

说明书附图

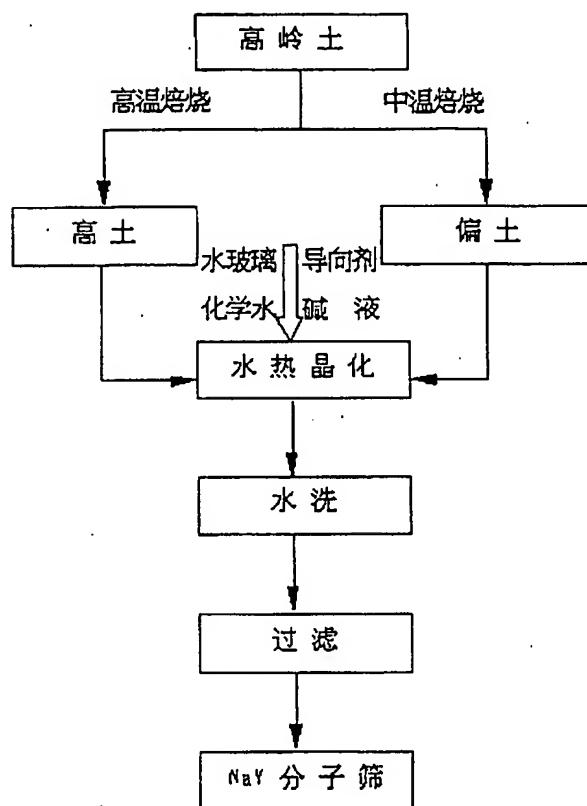


图 1

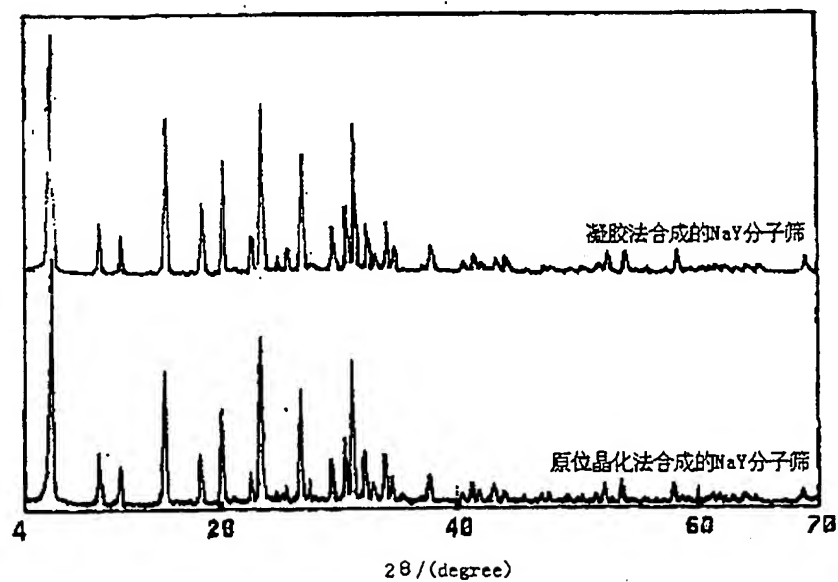


图 2